


Process for preparing water adhesive of lithium ion battery

Publication number:	CN1328104 (A)	Also published as:	
Publication date:	2001-12-26		
Inventor(s):	ZHANG XIAOZHENG [CN], DENG ZHENGHUA [CN], WAN GUOXIANG [CN]		CN1209433 (C)
Applicant(s):	YINDILE POWER SUPPLY SCIENCE A [CN]		
Classification:			
- International:	C09J133/26; H01M10/02; C09J133/24; H01M10/02; (IPC1-7): C09J133/26; H01M10/02		
- European:			
Application number:	CN20011008524 20010612		
Priority number(s):	CN20011008524 20010612		

Abstract of CN 1328104 (A)

A water adhesive for li-ion battery features that the molecular chain of its copolymer has both hydrophilic and lipophilic structure units in Wt ratio of 5-90 to 10-95 and is prepared by copolymerizing the monomers correspondent to said structure units. The resultant amphiphilic copolymer can be dispersed in water medium and has better adhesion to the electrode material of Li-ion battery. Its advantages are no environmental pollution, high initial charge efficiency of 97-99.5% for positive and 88-93% for negative, and high capacity over 80% after 500 charge-discharge cycles.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01108524. X

[43] 公开日 2001 年 12 月 26 日

[11] 公开号 CN 1328104A

[22] 申请日 2001. 6. 12 [21] 申请号 01108524. X

[71] 申请人 成都苗地乐电源科技有限公司

地址 610041 四川省成都市人民南路四段九号孙
占维转

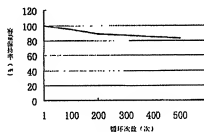
[72] 发明人 张晓正 邓正华 万国祥 郑维忠

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 3 页

[54] 发明名称 锂离子电池水性粘合剂制备方法

[57] 摘要

本发明涉及用于锂离子电池电极片制造的水性粘合剂及其制法。该粘合剂 共聚物分子链具有亲水和亲油两类结构单元, 亲水单元: 亲油单元(重量比) = 5 ~ 90 : 95 ~ 10, 由与结构单元相应的单体共聚而成。生成的两亲共聚物无皂分散于水介质中, 对锂离子电池电极材料和集电体具有良好粘接力, 用其制作电极片不污染环境, 正、负极片首充效率分别达到 97 ~ 99.5% 和 88 ~ 93%, 制作的锂离子电池 500 次充放电循环后, 电池容量保持在 80% 以上。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1、一种用于锂离子电池的水性粘合剂的制备方法，其特征是：

- (1) 先将亲水性单体、助剂溶于蒸馏水中配制制成 3~50% (重量百分数，下同) 的水溶液，再按亲水单体：亲油单体=5~90：95~10 的重量比加入亲油性单体的部分或全部，通入高纯氮驱氧 0.5~2 小时，加热恒温于 30~80℃；
- (2) 以分次或滴加方式加入引发剂和剩余部分亲油单体，引发聚合反应，反应时间 5~30 小时，搅拌速度 20~300 转/分，反应结束后，抽除残余挥发性单体，即制得锂离子电池水性粘合剂。

2、一种用于锂离子电池的水性粘合剂，其特征是无皂分散的共聚物水乳液中，共聚物分子链同时具有亲水和亲油两类结构单元，其重量比为：亲水单元：亲油单元=5~90：95~10。

3、根据权利要求 2 的锂离子电池用水性粘合剂，其特征是，所说的共聚物亲水单元的结构为： $-\text{CHR}^1-\text{CR}^2\text{R}^3-$ ，其中： $\text{R}^1=\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{COOLi}$ ， $\text{R}^2=\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{COOLi}$ ， $\text{R}^3=-\text{COOLi}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOLi}$ 、 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CONHCH}_3$ 、 $-\text{CONHCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{Li}$ ；共聚物分子链结构同时具有这些亲水单元的一种或二种或三种至多种。

4、根据权利要求 2 的锂离子电池用水性粘合剂，其特征是，所说的共聚物亲油单元的结构为： $-\text{CHR}^1-\text{CR}^2\text{R}^3-$ ，其中： $\text{R}^1=\text{H}$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ， $\text{R}^2=\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{OCOCH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ， $\text{R}^3=\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{OCOCH}_3$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ；共聚物分子链结构同时具有这些亲油单元的一种或二种或三种至多种。

5、根据权利要求 1 的锂离子电池用水性粘合剂，其特征是所说助剂为双封端聚醚，结构为： $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{R}$ ($n=2\sim 10000$ ， $\text{R}=-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{SO}_3\text{Li}$)。

6、根据权利要求 2、3、4、5 的锂离子电池用水性粘合剂，其特征是由此粘合剂制作的锂离子电池正、负极片首次充放电效率分别为 97~99.5% 和 88~93%，充放电循环 500 次容量保持率大于 80%。

7、采用权利要求 2、3、4、5 的锂离子电池用水性粘合剂制成的正、负电极片和锂离子电池。

锂离子电池水性粘合剂制备方法

本发明涉及锂离子二次电池电极材料粘合剂及其制备方法，更具体地说，涉及用于锂离子二次电池电极活性材料，包括钴、镍、锰类正极和各种碳素负极材料的水性粘合剂，亦涉及其制造方法与使用该粘合剂的锂离子电池。

锂离子电池是近十年来才开发和发展起来的一种新型可充电的理想高能电池，广泛用于机动车辆、航天航空、便携式电器例如移动电话、手提电脑、摄像机、照相机、文字处理器等；该电池主要由正电极、负电极、隔膜和非水电解液等组成；正、负电极一般由粉状电活性材料，即锂过渡金属氧化物正极材料和碳素负极材料、粘合剂、导电剂及集电体组成。制备方法是把电活性材料、导电剂与粘合剂溶液混合研磨均匀成为浆料，涂布于作为集电体的铜箔、铝箔上，经干燥、碾压等工艺处理而成。锂离子电池电极材料的粘合可以使用多种粘合剂，如乙丙橡胶、含氟烯烃聚合物等；目前应用最多的粘合剂是含氟聚合物。

例如：日本专利特开平 7-220722 中介绍了采用聚偏氟乙烯的 N-甲基吡咯烷酮溶液为粘合剂、锂镍氧化物为电活性物质、人造石墨为导电剂，按一定比例通过球磨加工成浆料，涂布于铝箔上，经干燥后碾压制得片状电极坯料，最后经 200℃ 加热熔结处理 1 小时而得到正极电极片成品。

日本专利特开平 7-78056 和特开平 7-78057 中公布了以含氟烯烃聚合物，如聚偏氟乙烯溶液为粘合剂、KETJEN 炭素为活性材料制造锂离子电池碳素负极片的专利。

锂离子电池电极片的制作，要把粘合剂溶液与电极材料等混合研磨、涂布于集电体上，经加热干燥等工艺处理而制得；以含氟烯烃聚合物溶液为锂离子电池电极材料的粘合剂，在电极片制作过程中，粘合剂溶剂的挥发既污染环境，又危害操作人员健康；干燥蒸发的溶剂必需用特殊的冷冻设备收集并加以处理；另外含氟聚合物的溶剂其价格昂贵，无疑增加了锂离子电池的生产成本。

为了解决上述问题，人们也研究与开发了锂离子电池水性粘合剂，如丙烯酸-苯乙烯聚合物、丙烯酸-硅氧聚合物、苯乙烯-丙烯酸酯聚合物 (JP2000294230)；苯乙烯-丁二烯聚合物 (JP2000106198)；丁二烯-丙烯腈聚

合物 (EP100905) 等水性聚合物胶乳。这类聚合物胶乳因存在较多的乳化剂, 在不同程度上对电池性能产生一定的影响; 另外, 这类聚合物胶乳其粘度偏低, 在制备正、负极浆料及涂膜工艺过程中则是不利的因素。上述水性粘合剂在工业生产上无使用价值。

本发明的目的在于: 用共聚单体以无皂乳液聚合技术合成出对锂离子电池电极材料和集电体具有良好粘合性的水性粘合剂; 代替目前锂离子电池制造业中普遍使用的聚偏氟乙烯等溶剂型粘合剂, 以解决有机溶剂对环境的污染和保护生产人员的身体健康。

本发明的锂离子电池电极材料水性粘合剂, 由两种和两种以上不同极性的单体在水介质中共聚, 形成无皂分散的、分子链同时具有高极性亲水结构单元和低极性亲油结构单元的共聚物水乳液; 相应的共聚单体按极性分为亲水性单体和亲油性单体两类, 聚合反应需同时使用两类单体, 亲水单体和亲油单体的重量比为 5~90:95~10, 每类单体可为一种单体或两种至多种同类单体的混合物。粘合剂外观特征为乳液状, 固含量 5~40%, 粘度为 200~20000 厘泊 (40℃)。

本发明的锂离子电池电极材料水性粘合剂的制备方法是: 先将亲水性单体、助剂与作为分散介质的蒸馏水一起置于反应容器中搅拌混合和溶解, 搅拌速度为 20~300 转/分; 再将亲油性单体的部分或全部加入反应器的溶液中, 通入高纯氮气驱氧 0.5~2 小时; 加热升温至预定温度并恒温, 恒温范围: 30~80℃; 然后加引发剂引发聚合, 亲油性单体的剩余部分和补加的引发剂在反应过程中滴加或分次加入, 聚合反应时间为 5~30 小时, 反应结束后真空抽除残余单体, 便得到锂离子电池电极材料水性粘合剂。

在上述制备锂离子电池电极材料水性粘合剂的方法中, 所说的亲水性单体结构式为 $\text{CHR}^1=\text{CR}^2\text{R}^3$ ($\text{R}^1=\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{COOLi}$, $\text{R}^2=\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{COOLi}$, $\text{R}^3=-\text{COOLi}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOLi}$ 、 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CONHCH}_3$ 、 $-\text{CONHCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{Li}$ 等)。所说的亲油性单体, 其结构为: $\text{CHR}^1=\text{CR}^2\text{R}^3$ ($\text{R}^1=\text{H}$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{OCOCH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{R}^3=\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{OCOCH}_3$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 等)。所说的助剂为双封端的聚醚 $\text{CH}_3-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{R}$, ($n=2\sim 10000$, $\text{R}=-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{SO}_3\text{Li}$)。所说的引发体系为过硫酸铵、过硫酸钾、过氧化氢、偶氮二异丁腈等水溶性引发剂及其与 Na_2SO_3 、 FeSO_4 等构成的氧化还原引

发体系。用上述制备方法所得到的锂离子电池电极材料水性粘合剂的固含量范围 5~40% (重量百分数, 下同); 反应时间 5~30 小时。反应温度 30~80℃。助剂用量占全部单体重量的 0~0.3%, 引发剂用量则占单体总重量的 0.3~0.7%。本发明中锂离子电池电极材料水性粘合剂所适用的电极材料为焦炭、天然石墨、人造石墨、MCMB、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 等。在制造的电极片中, 水性粘合剂的含量为 3~8%。

本发明的锂离子电池电极材料水性粘合剂, 其粘合性能、电化学性能及应用, 以本领域众所周知的方法, 即制作锂离子电池电极片并组装成试验电池进行充放电测试考察。全部过程如下: A. 将稀释至 5% 的水性粘合剂 1 份与 0.95 份碳素负极材料混合, 充分研磨成浆料, 均匀涂布在洁净的铜箔上, 烘干后碾压密实, 即得到负极电极片。B. 将稀释至 5% 的水性粘合剂 1 份与 0.85 份正极材料、0.1 份导电添加剂混合研磨成浆料, 均匀涂布在洁净的铝箔上, 烘干压实后, 得到正极电极片。C. 制得一定面积的电极片, 在 $120 \pm 10^\circ\text{C}$ 的温度下真空干燥后, 置于干燥氩气氛的手套箱中, 将正、负极片相互配对组装成锂离子电池 LiMO_2/C , 电解液为 1M LiClO_4 或 LiPF_6 /碳酸乙烯酯 (EC) + 碳酸二乙酯 (DEC), $\text{EC}:\text{DEC}=1:1$ (wt/wt), 电池隔膜为 Cellgard-2400; 电池充放电方式为恒电流法, 充放电条件为: 充电电流 $0.3\sim 1.1\text{mA}/\text{cm}^2$; 放电电流 $0.3\sim 1.1\text{mA}/\text{cm}^2$; 截止电压范围 $0.01\sim 1.00\text{V}$ 或 $2.70\sim 4.20\text{V}$; 由电脑控制多路电池自动充放电测试仪进行测试。

图 1 实施例 4 的水性粘合剂制作的正、负极片, 装配成锂离子试验电池, 以实施例 6 的试验条件进行充放电循环, 第 1 次和第 100 次放电曲线的比较; 第 100 次放电容量保持率约 83%; 其中, 纵坐标为电池电压 (伏), 横坐标为放电时间 (小时)。

图 2 实施例 2 的水性粘合剂制作的正、负极片, 装配成锂离子试验电池, 以实施例 6 的试验条件进行充放电循环, A 为 MCMB 负极片第 1 次和第 10 次放电曲线的比较, B 为 MG403 改性石墨负极片第 1 次和第 10 次放电曲线的比较, 横坐标、纵坐标与图 1 相同。

图 3 实施例 4 的水性粘合剂和比较例 1 的 PVDF/N-甲基吡咯烷酮溶液粘合剂制作的正、负极片, 装配成锂离子试验电池, 以实施例 6 的试验条件进行充放电循环, 电池放电容量与循环次数的关系, 横坐标为循环次数 (次), 纵坐标为试验电池容量 (mAh); 曲线 A 为 PVDF 作为粘合剂的电池, 曲线 B 为实施例 4 的乳液作为粘合剂的电池。

图 4 以实施例 4 的乳液作为粘合剂, 按实施例 8 制作的 18650 型实际电池

的放电容量循环稳定性曲线；横坐标为充放电循环次数（次），纵坐标为电池放电容量保持率（%）。

以下非限定性实施例更具体详细的描述，将有助于本发明的理解，本发明的保护范围不受这些实施例的限定，本发明的保护范围由权利要求来决定。

1. 锂离子电池电极材料水性粘合剂合成实施例：

实施例 1

本实施例中以亲水性单体丙烯酰胺（AM）和亲油性单体醋酸乙烯酯（VAc）在水相中进行共聚制出的用于锂离子二次电池碳负极片的水性粘合剂，其共聚组成为 AM：VAc=6：4（重量比，下同），共聚物含量为 10%，产物呈半透明微乳液状态。

上述用于锂离子二次电池的水性粘合剂的制法是：在反应容器中加入 18 份丙烯酰胺和 270 份蒸馏水，搅拌溶解，转速 100 转/分；加入 12 份醋酸乙烯酯，通入氮气驱氧 1 小时；加热并恒温于 50℃；然后加过硫酸铵 0.4 份、亚硫酸钠 0.2 份引发反应，反应 8 小时后结束。制得上述成分的锂离子电池碳负极的一种水性粘合剂。

实施例 2

本实施例粘合剂的制法和操作条件与实施例 1 基本相同，唯不同的是增加一种亲水性单体丙烯酸锂（LiA），将 12 份丙烯酰胺、6 份丙烯酸锂，溶于 270 份蒸馏水；加 12 份醋酸乙烯酯，在 40℃ 反应 12 小时；粘合剂的共聚组成为 LiA：AM：VAc=2：4：4，共聚物含量 10%，该粘合剂产物呈白色乳液状。

实施例 3

本实施例粘合剂的制法同于实例 2，唯不同是，亲油性单体为丙烯酸乙酯（EA），于温度 50℃ 反应 5 小时；共聚组成为 LiA：AM：EA=2：4：4，共聚物固含量为 10%，粘合剂呈乳液状。

实施例 4

本实施例粘合剂的制法与实施例 1 基本相同，唯不同的是增加一种亲油性单体丙烯酸异辛酯（EHA）和 0.6% 的 n 等于 500 的双封端的齐聚醚；粘合剂共聚组成为 AM：VAc：EHA=20：72：8，共聚物含量为 20%，呈乳液状态。

实施例 5

本实施例粘合剂的制法与实施例 1 基本相同，唯不同的是亲水性单体为甲基丙烯酸己基磺酸锂（SHMLi），亲油性单体为丙烯酸乙酯（EA），聚合介质为水/乙醇混合溶液（64：36），引发剂为偶氮二异丁腈盐酸盐。粘合剂共聚组成 SHMLi：EA=2：8，共聚物固含量为 24.3%，呈乳液状态。

2. 水性粘合剂在锂离子电池中的应用

实施例 6

以改性石墨为负极材料, 实施例 1~5 中得到乳液为粘合剂, 按前述方法制得组成为 95% 石墨、5% 粘合剂的碳负极片; 以 LiCoO_2 为正极材料, 实施例 4 得到的乳液为粘合剂, 配合导电剂, 制得组成为 85% LiCoO_2 , 10% 导电剂, 5% 粘合剂的正极片; 匹配正、负极片, 组装成锂离子试验电池进行恒流充放电试验; 电池隔膜为 Cellgard-2400, 电解液为 $1.0\text{M LiClO}_4/\text{EC}+\text{DEC}$ (1:1), 充放电终止电压为 2.70~4.20 伏, 充电电流为 $0.31\text{mA}/\text{cm}^2$, 放电电流为 $0.52\text{mA}/\text{cm}^2$, 试验电池首次充放电效率达 86% 以上, 结果见表 1; 放电曲线平台稳定, 实施例 4 的乳液作为粘合剂的电池 100 次循环后的容量保持率在 80% 以上, 如图 1 所示。

表 1.

实施 例号	首次充电容量 mAh/g		首次放电 容量 mAh/g	首次充放 电效率 %	第 2 次放 电容量 mAh/g	第 3 次放 电容量 mAh/g	第 4 次放 电容量 mAh/g
1	375		326	86.9	315	315	323
2	362		318	87.8	317	319	318
3	383		338	88.3	338	337	342
4	负 极	376	342	91.0	341	349	346
	正 极 LiCoO_2	147	145	99.0	145	145	144
5	353		320	90.7	321	326	323

实施例 7.

本实施例试验电池的组成和电极匹配、充放电条件等, 与实施例 6 基本相同, 唯不同的是增加中间相沥青微球碳 (MCMB) 作为负极材料, 负极粘合剂为实施例 2 得到的乳液; 锂离子试验电池放电曲线见图 2, 10 次充放电循环的容量保持率在 95% 以上。

比较例 1

以商品化锂离子二次电池采用的中间相沥青微球碳为负极材料、 LiCoO_2 为正极材料、聚偏氟乙烯 (PVDF) 的 N-甲基吡咯烷酮溶液为粘合剂, 分别制得正、负极片; 按前述方法组装成试验电池进行充放电循环试验; 正极组成为: 85% LiCoO_2 , 10% 导电剂, 5% 的聚偏氟乙烯粘合剂 PVDF; 负极组成为: 95%

的碳 (MCMB), 5%的粘合剂 (PVDF); 充放电条件基本同于实施例 6, 不同的是充电电流为 $0.72\text{mA}/\text{cm}^2$, 放电电流为 $1.07\text{mA}/\text{cm}^2$, 图 3 是电池放电容量在充放电循环中的变化曲线。在相同的充放电条件下, 实施例 6 (曲线 B) 和比较例 1 (曲线 A) 的循环稳定性具有相同的变化趋势。

实施例 8

以实施例 4 的乳液为粘合剂, 改性石墨为负极材料制得碳负极片, 配合聚偏氟乙烯为粘合剂、乙炔黑为导电剂的 LiCoO_2 正电极片, 以 $1.0\text{MLiPF}_6/\text{碳酸乙烯酯 (EC)} + \text{碳酸二乙酸 (DEC)}$ 溶液为电解液, 组装成 18650 型实际锂离子二次电池进行充放电循环试验, 充放电终止电压 $2.70\sim 4.10$ 伏, 充电速率为 0.2C 充放电 DOD% 为 100; 18650 型锂离子实际电池容量达到 1200mAh 以上; 由容量保持率与循环次数的关系得到: 电池经过 500 次循环充放电后, 平均容量保持大于 80% (图 4)。

01.06.12

说明书附图

DC-5B Battery Testing Instrument E-T Curve

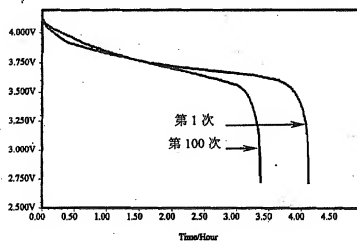


图 1

01.06.18

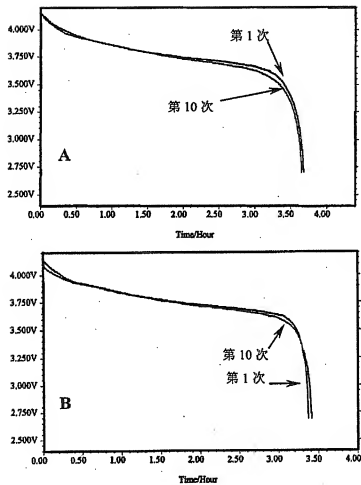


图 2

01.05.18

DC-5B Battery Testing Instrument C-C Curve

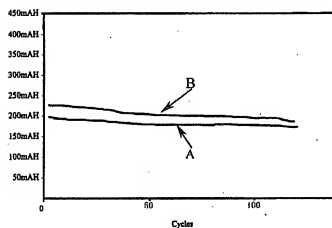


图 3

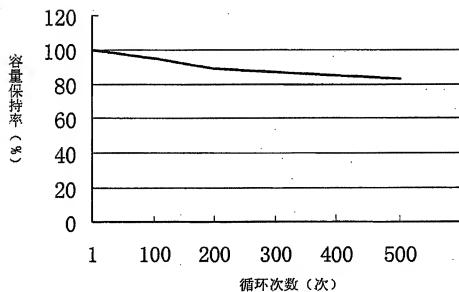


图 4